

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАНТАНА, НЕОДИМА И ПРАЗЕОДИМА В ЭВТЕКТИЧЕСКОМ РАСПЛАВЕ (Li–K–Cs)Cl

Митенкова Е.А., Щетин И.Е., Дедюхин А.С., Щетинский А.В.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Редкоземельные металлы (РЗМ) нашли широкое применение в современных областях науки и техники. Для разработки и совершенствования процессов электролитического получения и рафинирования, пирохимической переработки облученного ядерного топлива, необходимо иметь всесторонние сведения о физико-химических характеристиках расплавов, содержащих РЗМ.

Данная работа посвящена определению равновесного потенциала РЗМ в тройной эвтектике (Li–K–Cs)Cl_{эвт} методом квазистационарных потенциометрических измерений ЭДС гальванических элементов относительно хлорного электрода сравнения.

Потенциометрию при нулевом токе проводили в стандартной трехэлектродной кварцевой ячейке. В качестве рабочего электрода использовали инертный молибденовый электрод, на котором электролитически выделяли РЗМ. Для измерения равновесного потенциала использовали потенциостат/гальваностат Autolab 302N с программным обеспечением GPES 4.9.

На снятых хронопотенциометрических кривых выделяли горизонтальный линейный участок и рассчитывали среднее значение потенциала на этом участке. Полученные значения соответствовали равновесным потенциалам Ln(III)/Ln относительно хлорного электрода сравнения в тройной эвтектике (Li–K–Cs)Cl_{эвт}.

Далее рассчитывали условный стандартный потенциал РЗМ в расплаве по формуле:

$$E^*_{Ln(III)/Ln} = E_{Ln(III)/Ln} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln[Ln^{3+}]$$

По результатам расчетов были получены температурные зависимости условного стандартного потенциала лантана, празеодима и неодима в расплаве эвтектической смеси хлоридов лития, калия, цезия относительно хлорного электрода сравнения.

$$E^*_{La(III)/La} = -(3,46 \pm 0,02) + (5,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \cdot T, \text{ В}$$

$$E^*_{Pr(III)/Pr} = -(3,58 \pm 0,01) + (6,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \cdot T, \text{ В}$$

$$E^*_{Nd(III)/Nd} = -(3,56 \pm 0,01) + (6,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \cdot T, \text{ В}$$

Полученные температурные зависимости условного стандартного потенциала РЗМ позволяют рассчитать энергию Гиббса образования их трихлоридов из компонентов в данном расплаве.

$$\Delta G^*_{LaCl_3(\text{расп.})} = -(1001 \pm 5) + (0,148 \pm 0,006) \cdot T, \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^*_{NdCl_3(\text{расп.})} = -(1031 \pm 3) + (0,192 \pm 0,003) \cdot T, \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^*_{PrCl_3(\text{расп.})} = -(1038 \pm 3) + (0,193 \pm 0,003) \cdot T, \text{ кДж/моль}$$

По результатам сравнения рассчитанной энергии Гиббса образования со стандартной соответственно для каждого элемента можно оценить энтальпии смешения хлоридов РЗМ с солью-растворителем:

$$\overline{\Delta H}^*_{LaCl_3(\text{см})} = -41 \text{ кДж/моль}; \quad \overline{\Delta H}^*_{PrCl_3(\text{см})} = -99 \text{ кДж/моль};$$

$$\overline{\Delta H}^*_{NdCl_3(\text{см})} = -92 \text{ кДж/моль}.$$

ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Pr}$)

Политов Б.В., Цветков Д.С., Иванов И.Л.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Перовскитные материалы являются на сегодняшний день объектом многочисленных исследований благодаря широкому спектру интересных физико-химических свойств. Сложные оксиды состава $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Pr}$) на данный момент считаются перспективными материалами для катализаторов и катодов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов. Для долгосрочной эксплуатации этих соединений в реальных энергоустановках необходимо иметь представления об их химической совместимости с электролитом. В ряде случаев, особенно когда дело касается разработки коммерческих топливных элементов, необходимо заранее просчитать, возможны ли нежелательные химические взаимодействия в готовой установке и как их можно было бы избежать. Наиболее надёжный способ при таких обстоятельствах – расчёт свободной энергии Гиббса вероятных реакций на основе термодинамических данных. К сожалению, существующие в ли-